

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International publication date:  
12 August 2004 (12.08.2004)

PCT

(10) International publication number  
WO 2004/067809 A1

(51) International patent classification<sup>7</sup>:  
C25D 21/18, 9/08, H01L 21/368

(21) International application number: PCT/FR2003/003608

(22) International filing date: 5 December 2003 (05.12.2003)

(25) Language of filing: French

(26) Language of publication: French

(30) Data relating to the priority:  
02/16,712 26 December 2002 (26.12.2002) FR

(71) Applicant (for all designated States except US):  
ELECTRICITE DE FRANCE (Service National) [FR/FR];  
22-30, avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR). CENTRE  
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CNRS [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16  
(FR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (US only): TAUNIER, Stéphane  
[FR/FR]; 2, rue Crozatier, F-75012 Paris (FR). GUIMARD,  
Denis [FR/FR]; 80A, rue Bobillot, F-75013 Paris (FR).  
LINCOT, Daniel [FR/FR]; 46, rue des Sources, F-92160  
Anthony (FR). GUILLEMOLES, Jean-François [FR/FR];  
80A, rue Bobillot, F-75013 Paris (FR). GRAND, Pierre-  
Philippe [FR/FR]; 9, rue Nocard, F-94220 Charenton le Pont  
(FR).

(74) Representatives: LOUISET, Raphaël, et al; Cabinet  
Plasseraud, 65/67, rue de la Victoire, F-75440 Paris  
Cedex 09 (FR).

(81) Designated states (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated states (regional): ARIPO patent (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:

- of inventorship (Rule 4.17(iv)) for the following  
designation US

Published:

- With International Search Report.

For an explanation of the two-letter codes and the other  
abbreviations, reference is made to the explanations  
("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the  
beginning of each regular edition of the PCT Gazette.

As printed

WO 2004/067809 A1

(54) Title: METHOD FOR REGENERATION OF AN ELECTROLYSIS BATH FOR THE PRODUCTION OF A COMPOUND  
I-III-VI<SB>2</SB> IN THIN LAYERS

(54) Titre : PROCEDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE  
I-III-VI<sub>2</sub> EN COUCHES MINCES

(57) Abstract: The invention relates to the regeneration of an electrolysis bath for the production of I-III-VI<SB>Y</SB> com-  
pounds in thin layers, where y is approaching 2 and VI is an element including selenium, whereby selenium is regenerated in the  
form Se(IV) and/or with addition of oxygenated water to reoxidise the selenium in the bath to give the form Se(IV).

(57) Abrégé : Pour régénérer un bain d'électrolyse permettant de fabriquer des composés I-III-VI<sub>y</sub> en couche mince, où y est voisin  
de 2 et VI est un élément comprenant le sélénium, on prévoit une régénération du sélénium sous la forme Se(IV) et/ou un ajout d'eau  
oxygénée pour ré-oxyder le sélénium dans le bain sous cette forme Se(IV).

Procédé de régénération d'un bain d'électrolyse pour la  
fabrication d'un composé I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces

La présente invention concerne la fabrication de semi-  
conducteurs de type I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces, notamment  
pour la conception de cellules solaires.

Les composés I-III-VI<sub>2</sub> de type CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>Se<sub>y</sub>S<sub>(2-y)</sub> (où x est  
sensiblement compris entre 0 et 1 et y est sensiblement  
compris entre 0 et 2) sont considérés comme très  
prometteurs et pourraient constituer la prochaine  
génération de cellules photovoltaïques en couches minces.  
Ces composés ont une largeur de bande interdite directe  
comprise entre 1,05 et 1,6 eV qui permet une forte  
absorption des radiations solaires dans le visible.

Les rendements records de conversion photovoltaïque ont  
été obtenus en préparant des couches minces par  
évaporation sur de petites surfaces. Cependant  
l'évaporation est difficile à adapter à l'échelle  
industrielle en raison de problèmes de non-uniformité et  
de faible utilisation des matières premières. La  
pulvérisation cathodique (méthode dite de "sputtering")  
est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite  
des équipements sous vide et des cibles de précurseurs  
très coûteux.

Il existe donc un réel besoin pour des techniques  
alternatives à faible coût et à pression atmosphérique. La  
technique de dépôt de couches minces par électrochimie, en  
particulier par électrolyse, se présente comme une

alternative très séduisante. Les avantages de cette technique de dépôt sont nombreux et notamment les suivants :

- 5 - dépôt à température et pression ambiantes dans un bain d'électrolyse,
- possibilité de traiter de grandes surfaces avec une bonne uniformité,
- facilité de mise en œuvre,
- faible coût d'installation et des matières premières
- 10 (pas de mise en forme particulière, taux d'utilisation élevé des matières), et
- grande variété des formes possibles de dépôt, due à la nature localisée du dépôt sur le substrat.

15 Malgré de nombreuses recherches dans cette voie, les difficultés rencontrées ont porté sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodéposés (composition et morphologie) et sur l'efficacité du bain d'électrolyse après plusieurs dépôts successifs.

20 Un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> (où y est voisin de 2) par électrolyse, qui assure la stabilisation et la reproductibilité des conditions de

25 dépôt.

Un but sous-jacent est de pouvoir effectuer sur de grandes surfaces un nombre important de dépôts successifs de couches minces ayant la morphologie et la composition

30 souhaitées.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI<sub>y</sub>, qui assure une durée de vie satisfaisante du bain d'électrolyse, ainsi qu'une régénération efficace des  
5 matières premières consommées pendant l'électrolyse.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI<sub>y</sub>, qui assure une régénération des matières premières  
10 consommées pendant l'électrolyse, sans pour autant déséquilibrer la composition du bain d'électrolyse et réduire alors sa durée de vie.

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication d'un  
15 composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :

a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux  
20 électrodes, et

b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>.

25 Le procédé au sens de l'invention comporte en outre une étape c) de régénération du sélénium sous forme active dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.

30

Ainsi, au sens de la présente invention, on commence par régénérer le bain en sélénium actif avant de le régénérer en élément I (tel que le cuivre) et/ou en élément III (tel que l'indium ou le gallium). En effet, il a été constaté qu'une faible ré-introduction de sélénium actif dans le bain (préférentiellement, un excès d'environ 20% en concentration molaire par rapport à la quantité de sélénium normalement ajoutée) permettait d'obtenir à nouveau sensiblement un même nombre et de mêmes volumes de couches minces que celles obtenues à l'issue de l'étape b).

Avantageusement, à l'issue de l'étape c), on forme au moins une nouvelle couche mince de I-III-VI<sub>2</sub>.

Ainsi, dans une première réalisation, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

Dans une autre réalisation, variante ou complémentaire de la première réalisation précitée, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium, pour régénérer du sélénium sous forme active.

Habituellement, le bain d'électrolyse, lorsqu'il vieillit au cours du dépôt, présente des colloïdes de sélénium. Ce sélénium sous forme de colloïdes est de degré d'oxydation 0 et, dans le contexte de la présente invention, n'est pas susceptible de se combiner aux éléments I et III.

Avantageusement, si le bain comprend du sélénium sous forme de colloïdes à l'étape b), l'oxydant précité est capable de régénérer le sélénium sous forme de colloïdes, en sélénium sous forme active.

5

Ainsi, on comprendra que l'on entend par "sélénium sous forme active" du sélénium au degré d'oxydation IV, susceptible d'être réduit à l'électrode sous forme ionique  $\text{Se}^{2-}$  et de se combiner naturellement aux éléments I et III pour former les couches minces de I-III-VI<sub>y</sub>, et se distinguant du sélénium de degré d'oxydation 0, par exemple sous forme de colloïdes dans la solution du bain, qui ne se combine pas aux éléments I et III.

15 Dans une réalisation particulièrement avantageuse, ledit oxydant est de l'eau oxygénée, de préférence en concentration dans le bain d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

20

L'ajout d'eau oxygénée dans le bain permet alors de régénérer le bain d'électrolyse à très faible coût. De plus, cette régénération s'effectue sans pollution du bain puisqu'un simple dégazage permet de retrouver la

25 constitution initiale du bain.

Dans cette optique où l'on régénère le bain d'électrolyse en limitant sa pollution par les additifs régénérant, on prévoit avantageusement une étape ultérieure à l'étape c),

30 de régénération du bain d'électrolyse par introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I et III.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après de modes de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs, ainsi qu'à l'examen des dessins qui l'accompagnent et sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une couche mince obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et
- la figure 2 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

En se référant à la figure 1, des couches CO de diséléniure de cuivre et d'indium sont obtenues à pression et température ambiantes par électrodéposition d'une couche mince de précurseurs de composition et de morphologie adaptée, sur un substrat de verre S recouvert de molybdène MO. On entend par le terme "couche de précurseurs", une couche mince de composition globale voisine de  $\text{CuInSe}_2$ , et directement obtenue après le dépôt par électrolyse, sans traitement ultérieur éventuel.

L'électrodéposition est effectuée à partir d'un bain acide B (figure 2), agité par des pales M, contenant un sel d'indium, un sel de cuivre et de l'oxyde de sélénium dissous. Les concentrations de ces éléments précurseurs sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M. Le pH de la solution est fixé entre 1 et 4.

Trois électrodes An, Ca et REF, dont :

- une électrode de molybdène Ca (pour cathode) sur laquelle se forme la couche mince par électrodéposition,
- et une électrode de référence au sulfate mercurieux REF, sont immergées dans le bain B.

5

La différence de potentiel électrique appliquée à l'électrode de molybdène est comprise entre -0,8 et -1,2 V par rapport à l'électrode de référence REF.

- 10 Des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 4 microns sont obtenues, avec des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 mA/cm<sup>2</sup>.

15

Dans des conditions définies de composition, d'agitation et de différence de potentiel, il est possible d'obtenir des couches denses, adhérentes, de morphologie homogène et dont la composition est proche de la composition stœchiométrique : Cu (25%), In (25±ε%) et Se (50%), avec une composition légèrement plus riche en indium, comme le

20 montre le tableau I ci-après. On peut ainsi réaliser des dépôts sur des surfaces de 10x10 cm<sup>2</sup>.

On donne ci-après un exemple de réalisation de l'invention.

25

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain dont la formulation initiale est la suivante :

[CuSO<sub>4</sub>]=1,0.10<sup>-3</sup> M,

[In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]=3,0.10<sup>-3</sup> M,

30

[H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>]=1,7.10<sup>-3</sup> M,

[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0,1 M,



où la notation "M" correspond à l'unité "mole par litre", pour un pH de 2,2.

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à  
5 potentiel imposé, à -1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -1 mA/cm<sup>2</sup>.

Après chaque électrolyse, la recharge du bain en éléments  
Cu, In et Se est effectuée sur la base du nombre de  
10 coulombs indiqué par une cellule de détection (non représentée) qui compte ainsi le nombre d'ions ayant interagi dans la solution du bain. Cette recharge permet de garder constante la concentration des éléments au cours des électrodépôts successifs. Le pH peut également être  
15 réajusté par ajout de soude (telle que NaOH, pour une concentration telle que 1M) mais cette mesure n'est pas systématiquement nécessaire ici, comme on le verra plus loin.

20 Dans ces conditions, on constate habituellement qu'après une indication de 500±100 Coulombs dans une solution d'un litre (correspondant à l'électrodépôt de 4 à 5 couches minces de 25 cm<sup>2</sup> ayant une épaisseur de 2 μm), un décollement partiel ou total des couches de CuInSe<sub>2</sub>  
25 apparaît systématiquement.

Selon l'invention, ce décollement disparaît par régénération du bain en sélénium, avant même de régénérer les éléments Cu et In.

Il convient ici de distinguer le sélénium actif de degré d'oxydation IV, noté habituellement Se(IV), du sélénium inactif, de degré d'oxydation 0, que l'on observe généralement sous la forme de colloïdes dans le bain d'électrolyse et noté habituellement Se(0).

On indique que le sélénium actif Se(IV) est seul susceptible d'être réduit à l'électrode Ca sous la forme ionique  $\text{Se}^{2-}$  et de se combiner, sous cette forme, aux éléments Cu et In pour former les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ .

On indique aussi qu'il existe deux réactions compétitives pendant l'électrolyse : le sélénium introduit dans le bain peut se transformer à l'électrode :

- soit en  $\text{Se}^{2-}$  favorable à la formation des couches minces comme indiqué ci-avant,
- soit en Se(0) sous forme de colloïdes, ce qui est défavorable à la formation des couches minces, notamment parce que les colloïdes posent des problèmes à l'interface entre le substrat (ou la couche MO de molybdène ici) et la couche mince de Cu-In-Se en formation.

Avantageusement, on effectue une régénération en excès de Se(IV) dans le bain. A cet effet, on ajoute de l'oxyde de sélénium dissous dans le bain d'électrolyse pour retarder le vieillissement du bain. En pratique, pour une couche mince formée et 115 Coulombs passés dans la solution, il faut théoriquement ajouter  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M de  $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$  à la solution pour retrouver une concentration initiale en sélénium de  $1,7 \cdot 10^{-3}$  M. Un ajout du double de cette

quantité (soit  $3,6.10^{-4}$  M et donc un excès de  $1,8.10^{-4}$  M de  $[H_2SeO_3]$ ), au cinquième dépôt, permet d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Ces couches minces ont la composition (tableau I) et la morphologie souhaitée. Une  
5 surrégénération de  $3,6.10^{-4}$  M permet ainsi d'obtenir un cycle de 4 à 5 couches d'adhérence satisfaisante avant d'observer de nouveaux problèmes de décollement. Après chaque cycle de décollement, le renouvellement de cette opération permet d'obtenir des couches adhérentes.

10

En variante ou en complément de cette opération, on utilise un oxydant permettant de ré-oxyder le sélénium sous la forme Se(0), pour obtenir du sélénium sous la forme Se(IV). A cet effet, on utilise préférentiellement  
15 de l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , en mettant en large excès  $H_2O_2$  dans la solution (concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M, préférentiellement voisine de  $4.10^{-2}$  M). Les couches redeviennent adhérentes pour 4 à 5 dépôts successifs de couches minces, puis se décollent à nouveau. Le  
20 renouvellement de cette opération permet aussi d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Avantageusement, on a observé que l'ajout d'eau oxygénée permet en outre d'obtenir des couches minces de morphologie relativement plus lisse.

25

On remarque ainsi une grande similitude des effets que procurent une surrégénération en Se(IV) et l'ajout de  $H_2O_2$  dans la solution. On indique en outre que d'autres types d'oxydant que l'eau oxygénée, notamment de l'ozone  $O_3$ ,  
30 peuvent être utilisés pour augmenter la durée de vie des bains.

La composition (tableau I) et la morphologie des couches est sensiblement la même, que l'on ait rajouté de l'eau oxygénée dans le bain ou que l'on ait effectué une régénération de sélénium (IV).

Tableau I : Analyse comparative de la composition des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposées en fonction d'une surrégénération en excès de sélénium  $\text{Se(IV)}$  et d'un ajout d'eau oxygénée.

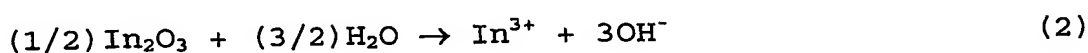
	Cu (%)	In (%)	Se (%)
Premier dépôt	21,4	27,5	51
Ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$	22,9	25	52
Régénération en excès de $\text{Se(IV)}$	21,4	28,8	49,7

L'ajout d'eau oxygénée ou la régénération en excès en  $\text{Se(IV)}$  permettent d'accroître considérablement le nombre de couches pouvant être déposées avec un bain. Un tel recyclage du bain permet de consommer intégralement, par électrolyse, les éléments introduits, et plus particulièrement l'indium, ce qui permet de réduire de façon particulièrement avantageuse les coûts de fabrication des précurseurs, notamment par rapport aux méthodes d'évaporation ou de *sputtering*.

On indique que, selon aspect avantageux de la régénération du bain au sens de l'invention, on ajoute en outre des oxydes ou des hydroxydes de cuivre et/ou d'indium pour

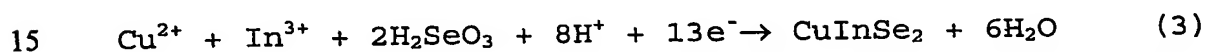
régénérer le bain d'électrolyse de  $\text{CuInSe}_2$  en cuivre et/ou en indium.

Par exemple, en ajoutant dans le bain les oxydes de cuivre  
5  $\text{CuO}$  et d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , on forme les réactions (1) et (2) suivantes :

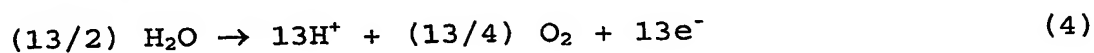


10 En revanche, s'il était ajouté les composés  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , le bain serait pollué en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En outre, la réaction de formation du  $\text{CuInSe}_2$  à la cathode s'écrit :



où  $\text{e}^-$  correspond à la notation d'un électron, tandis qu'à l'anode, on a la réaction suivante :



pour respecter l'équilibre des charges.

20

On constate alors, selon un autre avantage que procure l'ajout d'oxydes de Cu et In, que l'écart de cinq ions  $\text{H}^+$  excédentaires d'après les équations (3) et (4) est compensé par les cinq ions  $\text{OH}^-$  introduits par les  
25 réactions (1) et (2). On comprendra ainsi que l'ajout d'oxydes de Cu et In permet en outre de stabiliser le pH de la solution et de se passer de l'ajout de soude comme indiqué ci-avant.

On indique en outre que l'ajout d'hydroxydes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{In}(\text{OH})_3$  produit les mêmes effets, les réactions (1) et (2) devenant simplement :



On assure ainsi une durabilité et une stabilité des bains d'électrodéposition de composés I-III- $\text{VI}_y$  tels que Cu-In- $\text{Se}_y$  (avec y voisin de 2) par ajout d'agents qui n'affectent pas la qualité des couches. La couche de  
10 précurseurs électrodéposés contient les éléments en composition proche de la stœchiométrie I-III- $\text{VI}_2$ . Les compositions et la morphologie sont contrôlées lors de l'électrolyse. Ces agents (excès de  $\text{Se}(\text{IV})$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
15 peuvent aisément être utilisés pour tout type de bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition de systèmes I-III-VI tels que Cu-In-Ga-Al-Se-S.

Les rendements de conversion obtenus (9% sans couche superficielle d'anti-reflet) attestent de la qualité des  
20 dépôts obtenus par le procédé selon l'invention.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

25 Ainsi, on comprendra que les éléments I et III initialement introduits dans la solution sous la forme  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  peuvent avantageusement être introduits plutôt sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes de cuivre et  
30 d'indium pour limiter la pollution du bain.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et  
5 VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :
- a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux électrodes, et  
10 b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>,  
caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape  
15 c) de régénération du sélénium sous forme active dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
20 que, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium (Se(0)), pour régénérer du sélénium sous forme active (Se(IV)).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce  
25 que, le bain comprenant du sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes à l'étape b), ledit oxydant est agencé pour régénérer le sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes, en sélénium (Se(IV)) sous forme active.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ledit oxydant est de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ).

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration en eau oxygénée ajoutée dans le bain est d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

15

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour sensiblement un dixième de la concentration de sélénium à l'étape a) consommée par fabrication d'au moins une couche mince à l'étape b), on ajoute dans le bain, à 20 l'étape c), sensiblement le double de la concentration consommée.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'issue de l'étape c), on forme 25 au moins une nouvelle couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la fabrication de couches minces de  $CuInSe_y$ , le bain comprend à l'étape a), pour une 30 unité de concentration de cuivre dans le bain, environ 1,7 unités de concentration de sélénium actif.



10.. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
caractérisé en ce qu'il comporte une étape ultérieure à  
l'étape c), de régénération du bain d'électrolyse par  
5 introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I  
(CuO; Cu(OH)<sub>2</sub>) et III. (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; In(OH)<sub>3</sub>).

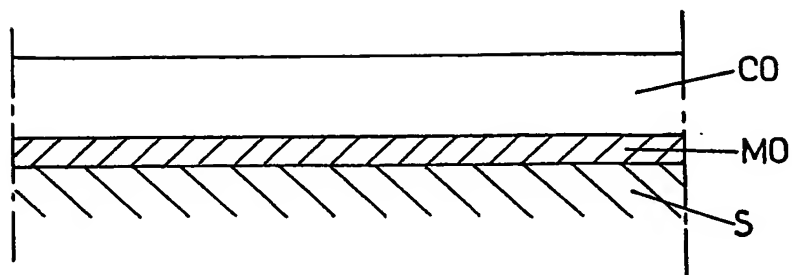


FIG.1.

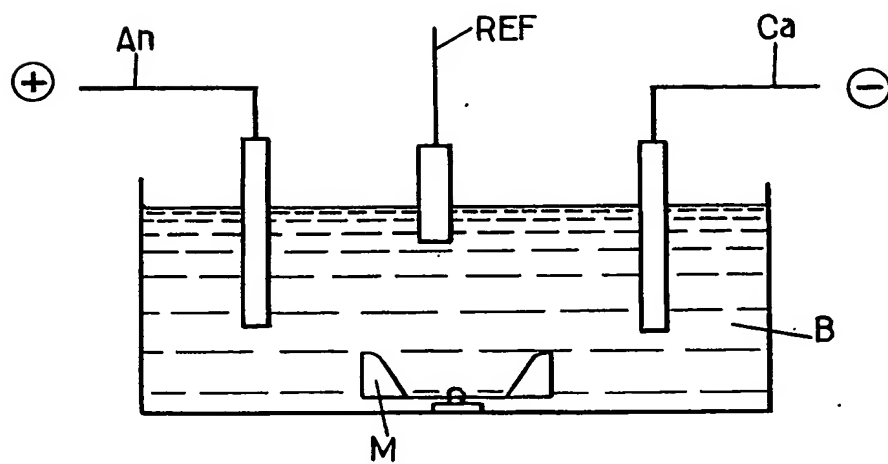


FIG.2.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No  
PC 03/03608

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C25D21/18 C25D9/08 H01L21/368

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25D C02F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KURANOUCI S ET AL: "Study of one-step electrodeposition condition for preparation of CuIn(Se,S) <sub>2</sub> thin films" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 1-4, 1998, pages 31-36, XP004102488 ISSN: 0927-0248	1
A	page 5, paragraph 1 page 6, paragraph 3	9
Y	US 4 253 919 A (HALL DALE E ET AL) 3 March 1981 (1981-03-03)	1
A	column 3, paragraph 2	6
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR 03/03608

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 687 559 A (COBURN ARTHUR E ET AL) 18 August 1987 (1987-08-18) examples	2-5
A	US 5 510 040 A (MILLER THOMAS M ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) column 1, paragraph 3 column 5, paragraph 2	2-5
A	US 5 071 568 A (BENNETT CHARLES R ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 2, line 55-65 column 3, line 45-63 example 2	2-5
A	GUILLEN C ET AL: "CATHODIC ELECTRODEPOSITION OF CUINSE2 THIN FILMS" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 195, no. 1 / 2, 1991, pages 137-146, XP000177084 ISSN: 0040-6090 page 2, paragraph 2 page 5, paragraph 2	9
A	YAMAMOTO A ET AL: "Composition control of electrodeposited Cu-In-Se layers for thin film CuInSe2 preparation" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 1-4, 1998, pages 25-30, XP004102487 ISSN: 0927-0248	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/JP 03/03608

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4253919	A	03-03-1981	EP JP	0032463 A1 56112076 A	22-07-1981 04-09-1981
US 4687559	A	18-08-1987	CA	1235577 A1	26-04-1988
US 5510040	A	23-04-1996	NONE		
US 5071568	A	10-12-1991	AU MX WO	8940391 A 9101838 A1 9207798 A1	26-05-1992 05-06-1992 14-05-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale No  
PC 03/03608

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C25D21/18 C25D9/08 H01L21/368

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25D C02F H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	KURANOUCI S ET AL: "Study of one-step electrodeposition condition for preparation of CuIn(Se,S) <sub>2</sub> thin films" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 1-4, 1998, pages 31-36, XP004102488 ISSN: 0927-0248	1
A	page 5, alinéa 1 page 6, alinéa 3	9
Y	US 4 253 919 A (HALL DALE E ET AL) 3 mars 1981 (1981-03-03)	1
A	colonne 3, alinéa 2	6
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zech, N

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/03/03608

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 687 559 A (COBURN ARTHUR E ET AL) 18 août 1987 (1987-08-18) exemples ----	2-5
A	US 5 510 040 A (MILLER THOMAS M ET AL) 23 avril 1996 (1996-04-23) colonne 1, alinéa 3 colonne 5, alinéa 2 ----	2-5
A	US 5 071 568 A (BENNETT CHARLES R ET AL) 10 décembre 1991 (1991-12-10) colonne 2, ligne 55-65 colonne 3, ligne 45-63 exemple 2 ----	2-5
A	GUILLEN C ET AL: "CATHODIC ELECTRODEPOSITION OF CUINSE2 THIN FILMS" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 195, no. 1 / 2, 1991, pages 137-146, XP000177084 ISSN: 0040-6090 page 2, alinéa 2 page 5, alinéa 2 ----	9
A	YAMAMOTO A ET AL: "Composition control of electrodeposited Cu-In-Se layers for thin film CuInSe2 preparation" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 1-4, 1998, pages 25-30, XP004102487 ISSN: 0927-0248 -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT / 03/03608

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4253919	A	03-03-1981	EP	0032463 A1	22-07-1981
			JP	56112076 A	04-09-1981
US 4687559	A	18-08-1987	CA	1235577 A1	26-04-1988
US 5510040	A	23-04-1996	AUCUN		
US 5071568	A	10-12-1991	AU	8940391 A	26-05-1992
			MX	9101838 A1	05-06-1992
			WO	9207798 A1	14-05-1992